

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-507545

(43) 公表日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
A 6 1 K 7/13		8615-4C	
D 0 6 P 3/08		9356-4H	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 29 頁)

(21) 出願番号	特願平7-515359
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)11月18日
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)7月28日
(86) 国際出願番号	PCT/EP94/03826
(87) 国際公開番号	WO95/15144
(87) 国際公開日	平成7年(1995)6月8日
(31) 優先権主張番号	3568/93-9
(32) 優先日	1993年11月30日
(33) 優先権主張国	スイス (CH)
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, C Z, FI, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, SI, SK, UA, US

(71) 出願人	チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト スイス国, バーゼル 4002, クリベックス トラーセ 141
(72) 発明者	メクリ, ペーター スイス国, シェーネンブーフ 4124, ザン ドグルーベンストラーセ 13
(74) 代理人	弁理士 岡部 正夫 (外10名)

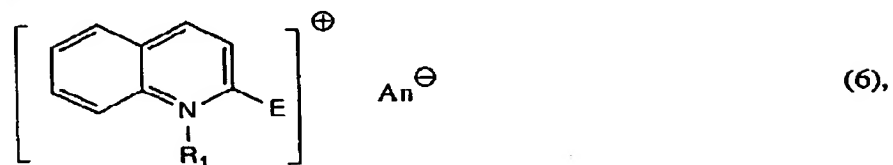
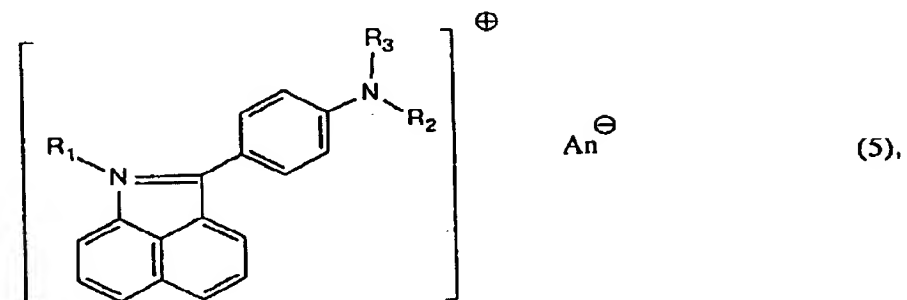
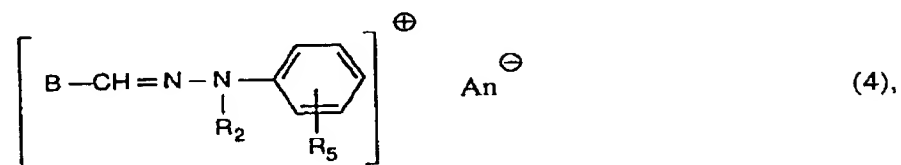
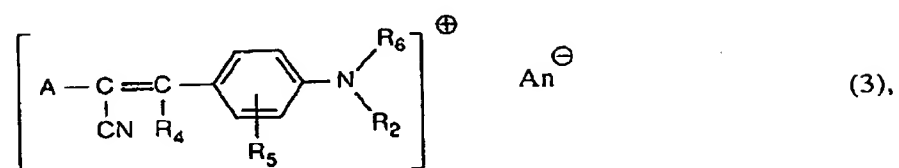
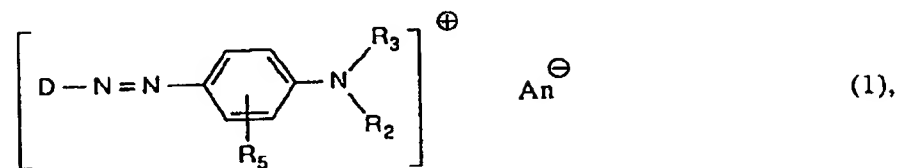
(54) 【発明の名称】 ケラチン含有繊維用カチオン染料

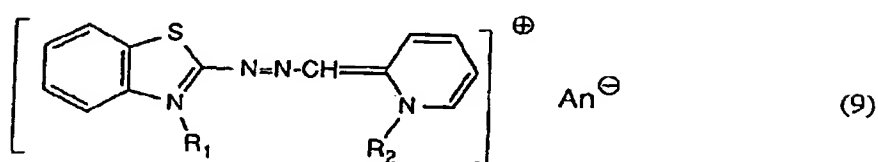
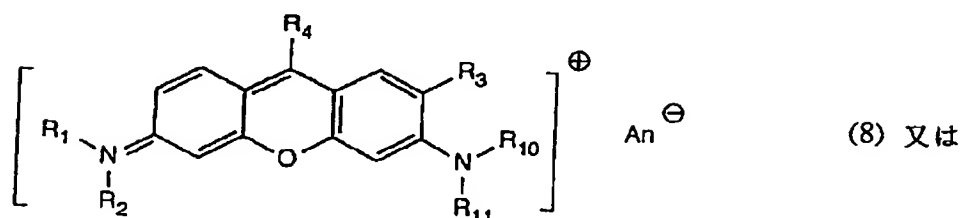
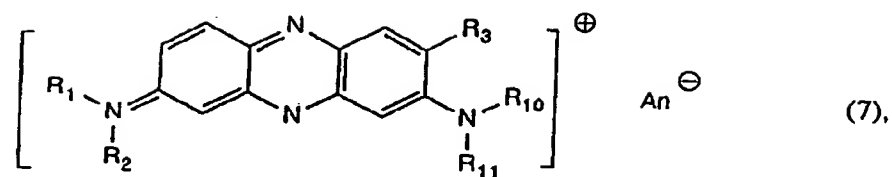
(57) 【要約】

ケラチン含有繊維、特にヒトの毛髪を請求項1記載の式  
(1)乃至(9)の染料で染色する。

## 【特許請求の範囲】

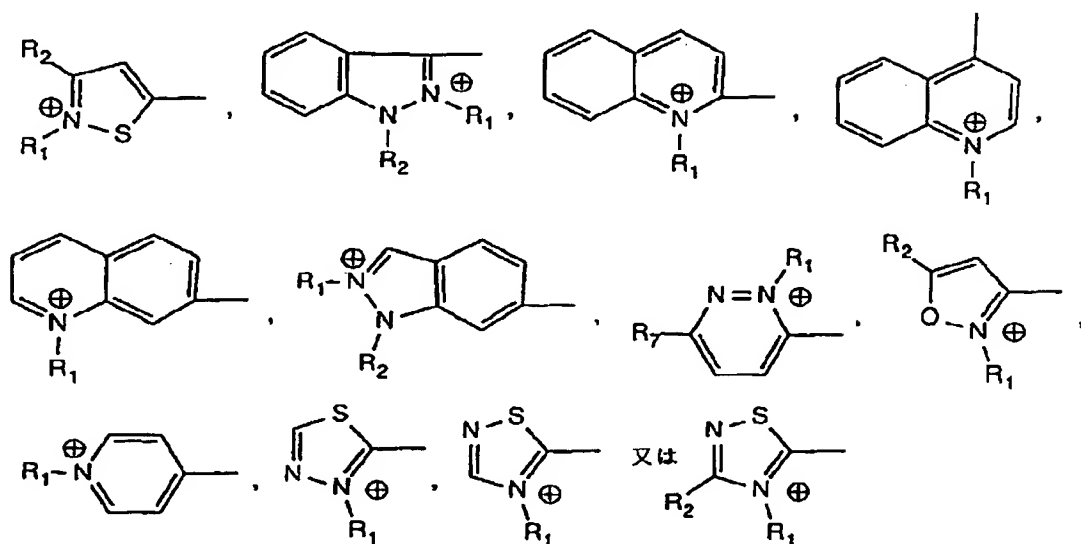
1. ケラチン含有繊維の染色方法に於て、式





[上記の各式において、

Dは式



のジアゾ成分の残基であり、

R<sub>1</sub>は未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルまたはOH-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコ

キシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノアルキルアミノ-またはジ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアミノ-置換のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、

$R_2$ と $R_3$ は互いに独立的に水素、未置換 $C_1-C_4$ アルキルまたは $OH-$ 、 $C_1-C_4$ アルコキシ、ハロゲン、 $CN-$ 、アミノ、 $C_1-C_4$ モノアルキルアミノまたはジ- $C_1-C_4$ アルキルアミノ置換の $C_1-C_4$ アルキルであるか、あるいは $R_3$ と $R_2$ はそれらが結合している窒素原子と一緒に5員または6員環を形成する、

$R_4$ は水素または $CN$ 、

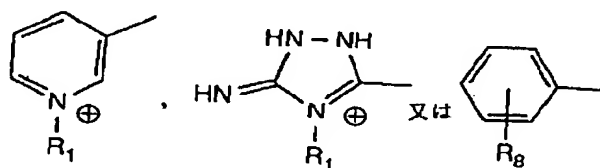
$R_5$ は水素、 $C_1-C_4$ アルコキシ、ハロゲン、 $C_1-C_4$ アルキルまたは $C_1-C_4$ アルキルカルボニルアミノであるか、あるいは、

$R_5$ と $R_2$ はそれらが結合している窒素原子および炭素原子と一緒に5員または6員環を形成する、

$R_6$ は水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキルまたは $OH-$ 、 $C_1-C_4$ アルコキシ、ハロゲン、 $CN-$ 、アミノ、 $C_1-C_4$ モノアルキルアミノ、ジ- $C_1-C_4$ アルキルアミノまたはトリ- $C_1-C_4$ アルキルアンモニウム置換の $C_1-C_4$ アルキル、

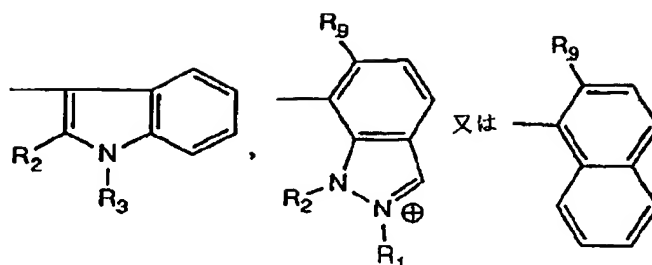
$R_7$ は水素、未置換または $OH-$ 、 $C_1-C_4$ アルコキシ、ハロゲン、 $CN-$ 、アミノ、 $C_1-C_4$ モノアルキルアミノまたはジ- $C_1-C_4$ アルキルアミノ置換の $C_1-C_4$ アルキルまたは $C_1-C_4$ アルコキシであり、

$D_1$ は式



のジアゾ成分の残基、

Kは式



のカップリング成分の残基、

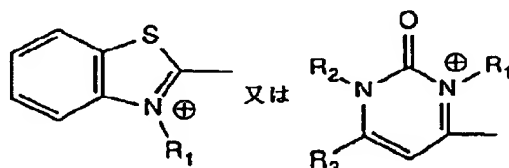
ただし、D<sub>1</sub>またはKのいずれかは陽電荷を有するものとする、

R<sub>8</sub>は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロゲンまたはアミノ、

R<sub>9</sub>はヒドロキシルまたはアミノ、

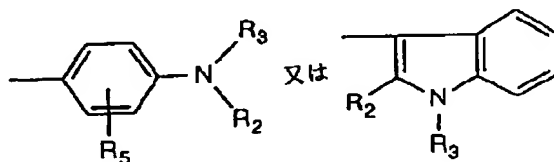
AはCNまたはトリ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアンモニウム置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコシカルボニル、

Bは式



の残基、

Eは式



の残基、

R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は互いに独立的に水素または未置換あるいはOH-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノアルキルアミノ-またはジ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアミノ-置換のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルであるか、あるいは

R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>はそれらが結合している窒素原子と一緒に5員または6員環を形成する、

$An^{\ominus}$ は無色陰イオンである]の染料を使用して当該繊維を処

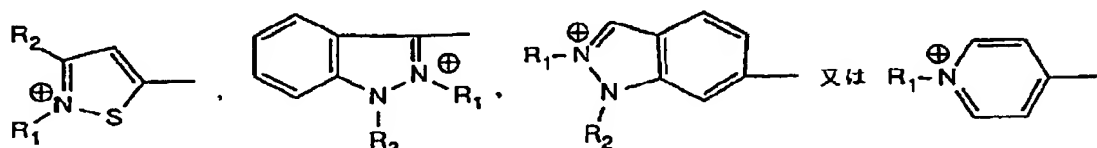
理することを特徴とする染色方法。

2. 式(1)または(2)の染料を使用する請求項1記載の方法。

3.  $R_1$ が未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである式(1)の染料を使用する請求項1または2記載の方法。

4.  $R_5$ が水素、メトキシ、エトキシ、塩素、メチルまたはエチルである式(1)の染料を使用する請求項1乃至3のいずれかに記載の方法。

5. Dが式

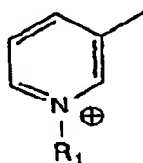


(式中、

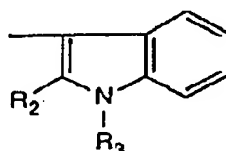
$R_1$ は未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、そして

$R_2$ は水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである)のジアゾ成分の残基である式(1)の染料を使用する請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

6.  $D_1$ が式

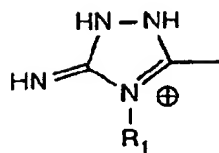


のジアゾ成分の残基そしてKが式

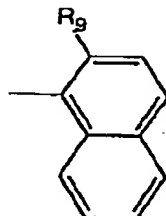


のカップリング成分の残基である式(2)の染料、または

D<sub>1</sub>が式



のジアゾ成分の残基そしてKが式



のカップリング成分の残基である式(2)の染料

(上記各式において、

R<sub>1</sub>は未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチル、

R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は互いに独立的に水素または未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチル、

R<sub>9</sub>はヒドロキシルまたはアミノである)を使用する請求項1記載の方法。

7. AがCN、R<sub>9</sub>が水素または未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチル、R<sub>2</sub>が未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチル、そしてR<sub>6</sub>がトリ-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキルアンモニウムである式(3)の染料を使用する請求項1記載の方法。

8. Aがトリ-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキルアンモニウム、R<sub>2</sub>とR<sub>6</sub>が互いに独立的に水素または未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチル、そしてR<sub>9</sub>が水素、メトキシ、エトキシ、塩素、メチルまたはエチルである式(3)の染料を使用する請求項1記載の方法。

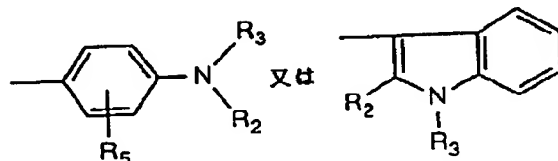
9. R<sub>1</sub>が未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチルであり、そしてR<sub>2</sub>とR<sub>9</sub>が互いに独立的に水素または未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチルである式(4)の染料を使用する請求項1記載の方法。

10. R<sub>1</sub>が未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチルである式(5)

の染料を使用する請求項1記載の方法。

11.  $R_2$ と $R_3$ が互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである式(5)の染料を使用する請求項1及び10のいずれかに記載の方法。

12.  $R_1$ が未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、そしてEが式



(式中、

$R_2$ と $R_3$ は互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、

$R_5$ は水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特に水素である)の残基である式(6)の染料を使用する請求項1記載の方法。

13.  $R_1$ が未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである式(7)の染料を使用する請求項1記載の方法。

14.  $R_2$ と $R_3$ が互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、かつ $R_{10}$ と $R_{11}$ がそれぞれ水素である式(7)の染料を使用する請求項1及び13のいずれかに記載の方法。

15.  $R_1$ が未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである式(8)の染料を使用する請求項1記載の方法。

16.  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ が互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである式(8)の染料を使用する請求項1及び15のいずれかに記載の方法。

17.  $R_1$ と $R_2$ がそれぞれ未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである式(9)の染料を使用する請求項1記載の方法。

18. 式(1)乃至(9)の少なくとも2種のカチオン染料の混合物で当該織



維を処理する請求項1乃至17のいずれかに記載の方法。

19. 式(1)乃至(9)の少なくとも3種のカチオン染料の混合物で当該繊維を処理する請求項18記載の方法。

20. 式(1)乃至(9)の黄、赤、青のカチオン染料の混合物で当該繊維を処理する請求項19記載の方法。

21. 生きているヒトの毛髪を染色する請求項1乃至20のいずれかに記載の方法。

22. 家畜の毛を染色する請求項1乃至20のいずれかに記載の方法。

23. 請求項1乃至20のいずれかに記載の方法を予め決定可能な色相を得るための比色測定法と合わせて使用することを特徴とする生きている動物およびヒトの毛髪を染色する方法。

24. 請求項1記載の式(1)乃至(9)の染料の少なくとも1種及びさらに助剤を含有する毛髪染色のための化粧品組成物。

25. 式(1)乃至(9)の少なくとも2種の既製染料の混合物、好ましくは黄、赤、青の染料混合物を、予め決定可能な色相を得るための比色測定法と合わせて使用することを特徴とする生きている動物およびヒトの毛髪を染色する方法。

**【発明の詳細な説明】**ケラチン含有繊維用カチオン染料

本発明はケラチン含有繊維、特に人の毛髪をカチオン染料で染色するための方法に関する。

毛髪染色の大部分は今でもいわゆる”酸化カラー”を使用して行われている。これは毛髪に小分子の無色前駆物質を付与しそしてこの前駆物質を酸化法で反応して着色大分子を形成するものである。これによって最も長持ちのする（”パーマネント”）染色がなされる。しかし、出発物質として使用される物質のみならず、その正確な組成が実質的に制御不可能である酸化中間生成物および最終生成物によっても毒物学的危険の可能性があるので、使用について留保条件つけられることが多くなっている。さらに別の欠点として、使用が比較的複雑であることおよび、特に、使用される攻撃的薬品による髪の損傷がある。

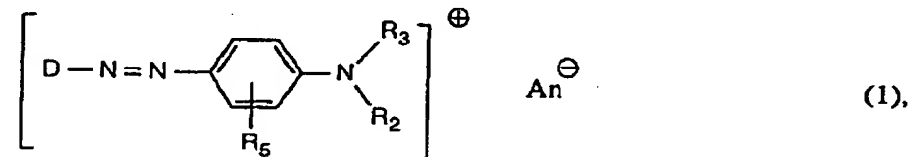
他方、いわゆる”セミパーマネント”毛染め、および”一時的”毛染めと呼ばれている方法では既に出来上がっている染料、一次荷電されていない分散染料あるいは比較的水難溶性の酸性染料が使用される。この毛染め方法では、カチオン染料はほとんど評価されていない。”セミパーマネント”や”一時的”という用語が示すように、このための染料は中程度乃至低度の堅牢度を有するに過ぎない。特にカチオン染料はその低い耐加水分解および耐光堅牢性のため、かつまた、たとえば、毛根と毛先との間で髪を均染できないため良い評判を得ていない（John F. Corbett : The Chemistry of Hair-care Products, JSDC

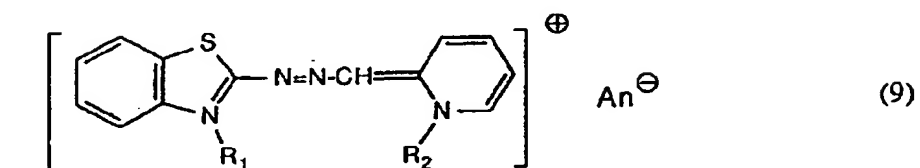
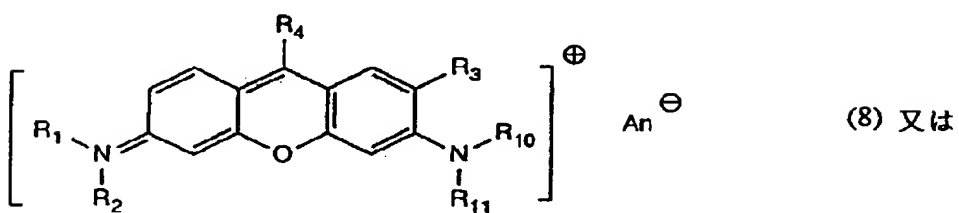
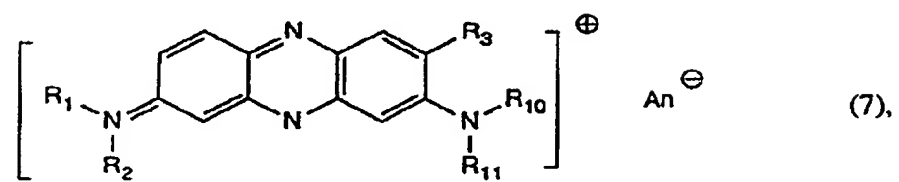
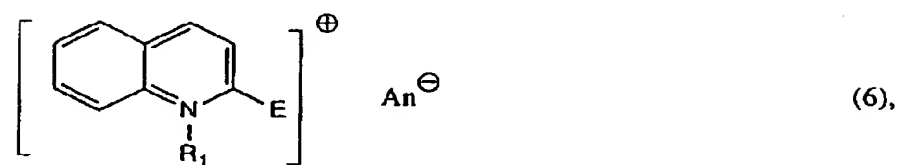
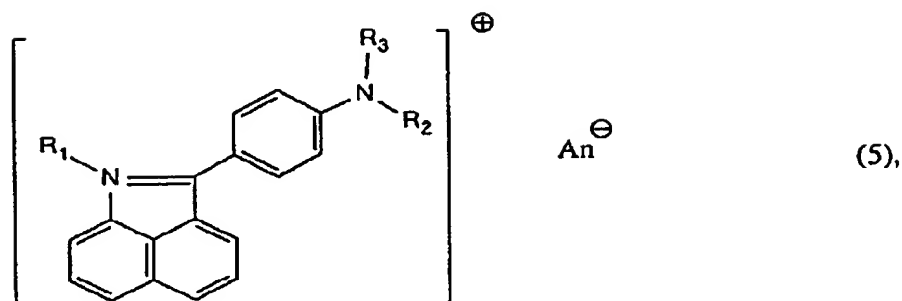
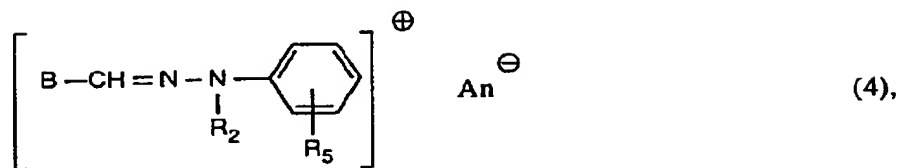
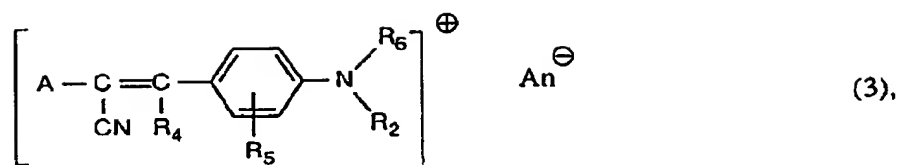
August 1976, p. 290）。さらに加えて、公知のカチオン染料はビルドアップ性が不十分である。すなわち、使用量を増加しても、ある比較的低い色濃度レベルを超えることができない。たとえば、実際に使用されている最も重要なカチオンヘヤーダイであるベーシックイエロー57、ベーシックレッド76、ベーシックブルー99、ベーシックブラウン16、ベーシックブラウン17を使用しても濃い黒色に毛髪を染めることはできない。同じ理由から、これらの染料を使用して比較的濃いナチュラルヘヤーを染色することは不可能である。

今回驚くべきことに、後記式のカチオン染料がこれらの欠点をまったく有して

いないことが見いだされた。これらの染料は非常に簡単な方法かつ温和な条件のもとで、優れた耐光堅牢性、シャンプー堅牢性および摩擦退色堅牢性を有する非常に濃い染色を達成するために使用することができる。その極めてクリーンな色相の故に、これら染料は混合色相の可能範囲をかなり、特に最近重要性が増しているブリリアントファッションカラーの方面で、拡大するものである。

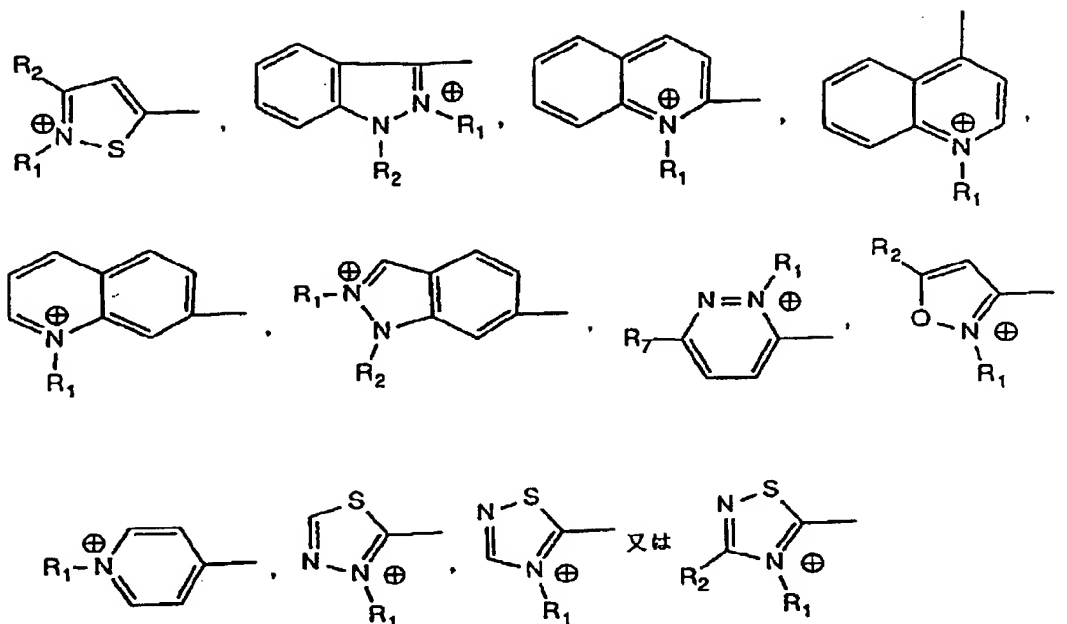
したがって、本発明は下記式のいずれかの染料を使用してケラチン含有繊維を処理することを特徴とするケラチン含有繊維の染色法を提供するものである：





上記の各式において、

Dは式



のジアゾ成分の残基であり、

R<sub>1</sub>は未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルまたはOH-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノアルキルアミノ-またはジ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアミノ-置換のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、

R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は互いに独立的に水素、未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルまたはOH-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノアルキルアミノ-またはジ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアミノ-置換のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルであるか、あるいはR<sub>3</sub>とR<sub>2</sub>はそれらが結合している窒素原子と一緒に5員または6員環を形成する、

R<sub>4</sub>は水素またはCN、

R<sub>5</sub>は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルカルボニルアミノであるか、あるいは、

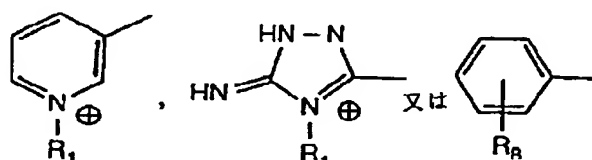
R<sub>5</sub>とR<sub>2</sub>はそれらが結合している窒素原子および炭素原子と一緒に5員または6員環を形成する、

R<sub>6</sub>は水素または未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルまたはOH-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ-

ハロゲンー、CNー、アミノー、 $C_1-C_4$ モノアルキルアミノー、ジ- $C_1-C_4$ アルキルアミノーまたはトリ- $C_1-C_4$ アルキルアンモニウムー置換の $C_1-C_4$ アルキル、

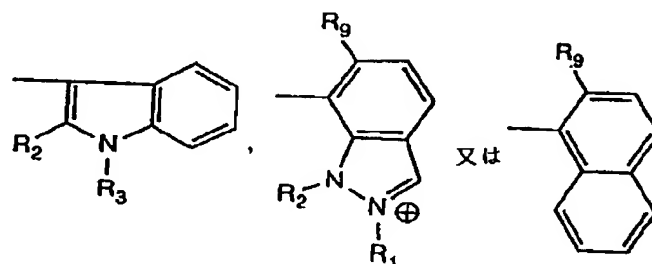
$R_7$ は水素、未置換またはOHー、 $C_1-C_4$ アルコキシー、ハロゲンー、CNー、アミノー、 $C_1-C_4$ モノアルキルアミノーまたはジ- $C_1-C_4$ アルキルアミノー置換の $C_1-C_4$ アルキルまたは $C_1-C_4$ アルコキシであり、

$D_1$ は式



のジアゾ成分の残基、

Kは式



のカップリング成分の残基、

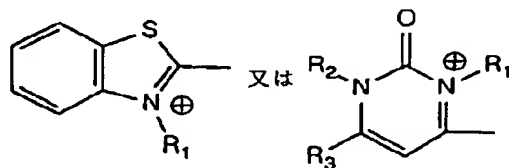
ただし、 $D_1$ またはKのいずれかは陽電荷を有するものとする、

$R_8$ は水素、 $C_1-C_4$ アルキル、 $C_1-C_4$ アルコキシ、ハロゲンまたはアミノ

$R_9$ はヒドロキシルまたはアミノ、

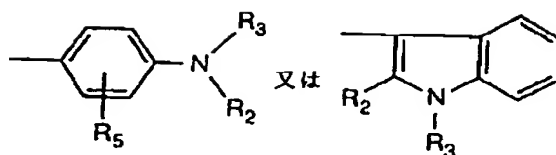
AはCNまたはトリ- $C_1-C_4$ アルキルアンモニウム置換 $C_1-C_4$ アルコキシカルボニル、

Bは式



の残基、

Eは式



の残基、

$R_{10}$ と $R_{11}$ は互いに独立的に水素または未置換あるいはOH-、 $C_1$ - $C_4$ アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、 $C_1$ -

$C_4$ モノアルキルアミノ-またはジ- $C_1$ - $C_4$ アルキルアミノ-置換の $C_1$ - $C_4$ アルキルであるか、あるいは

$R_{10}$ と $R_{11}$ はそれらが結合している窒素原子と一緒に5員または6員環を形成する、

$A n^{\ominus}$ は無色陰イオンである。

本発明の目的において、アルキル基は一般に直鎖状または分枝状 $C_1$ - $C_4$ アルキル基である。適当なものを例示すればメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ -ブチルまたは $tert$ -ブチルである。

適当なアルコキシ基は1乃至4個の炭素原子を有するものであり、たとえば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、 $n$ -ブトキシ、イソブトキシまたは $tert$ -ブトキシである。

ハロゲンはフッ素、臭素、ヨウ素または特に塩素を意味するものと理解されるべきである。

$R_5$ と $R_2$ がそれらが結合している窒素原子および2つの炭素原子と一緒に5員または6員環を形成する場合、その環はさらにヘテロ原子、たとえば、酸素または硫黄を含有することができる。さらに、その環は、たとえば、ヒドロキシル、アルコキシ、アルキル、ハロゲン、CNまたはフェニルによって置換されていてもよく、あるいはまた、さらに1つの融合ベンゼン環を有していることができる。

。R<sub>5</sub>、R<sub>2</sub>、それらが結合している炭素原子及び窒素原子によって形成される好ましい環はピロリン、ジヒドロオキサジンおよび0乃至4個のメチル基を有する

ジールまたはテトラヒドロピリジン環である。

R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>もそれらが結合している窒素原子と一緒にピペリジン、モルホリンまたはピペラジン残基を形成することができる。ピペラジン残基はフェニル環に結合していない窒素原子の位置においてC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルまたはヒドロキシC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルまたはアミノC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルによって置換されていてもよい。好ましい置換分はヒドロキシエチルである。

適当な陰イオンA n<sup>⊖</sup>は有機または無機陰イオンを包含し、

例示すれば、塩化物、臭化物、硫酸塩、硫酸水素塩、メト硫酸塩、リン酸塩、四フッ化ホウ素、炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、乳酸塩などの陰イオンまたは錯塩陰イオンたとえば塩化亜鉛複塩の陰イオンである。

陰イオンは通常製造法によりきまる。好ましい陰イオンは塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、メト硫酸塩、リン酸塩、ギ酸塩、酢酸塩または乳酸塩の陰イオンである。

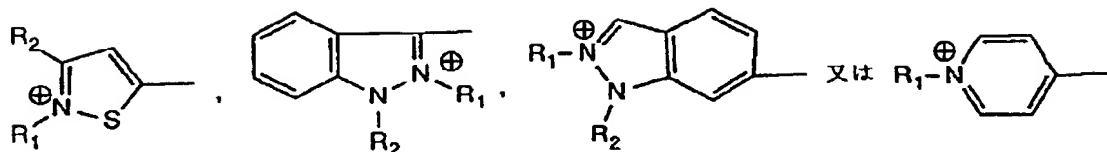
本発明の方法で染色するためには、式(1)または(2)の染料を使用するのが好ましい。

式(1)の染料の中でも、R<sub>1</sub>が未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチルであるものが特に好ましい。

さらに、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>が互いに独立的に水素または未置換C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にメチルまたはエチルである式(1)の染料およびR<sub>5</sub>が水素、メトキシ、エトキシ、塩素、メチルまたはエチルである式(1)の染料が好ましい。

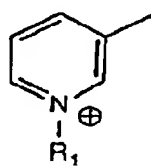
式(1)の染料の中では、Dが式



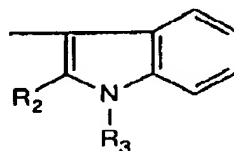


(式中、 $R_1$ は未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、そして $R_2$ は水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである) のジアゾ成分の残基であるものが特に好ましい。

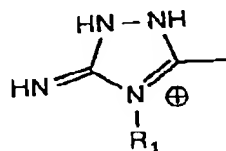
好ましい式(2)の染料は $D_1$ が式



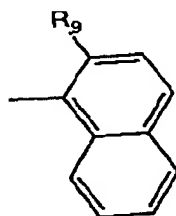
のジアゾ成分の残基そしてKが式



のカップリング成分の残基であるもの  
ならびに $D_1$ が式



のジアゾ成分の残基そしてKが式



のカップリング成分の残基であるものである。

上記各式において、

$R_1$ は未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、

$R_2$ と $R_3$ は互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、そして、

$R_5$ はヒドロキシルまたはアミノである。

式(3)の染料においては、残基A又は残基 $R_6$ のいずれかがトリアルキルアンモニウム基を有していなければならない。

好ましい式(3)の染料はAがCN、 $R_5$ が水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、 $R_2$ が未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、そして $R_6$ がトリー $C_1-C_2$ アルキルアンモニウムであるものである。

式(3)の染料におけるトリアルキルアンモニウム基Aは好ましくはトリー $C_1-C_2$ アルキルアンモニウム基である。この染料において、 $R_2$ と $R_6$ は好ましくは互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルを意味し、そして $R_5$ は好ましくは水素、メトキシ、エトキシ、塩素、メチルまたはエチルである。

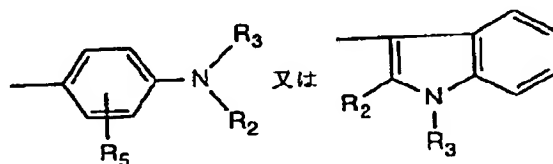
好ましい式(4)の染料においては、 $R_1$ は未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルであり、そして $R_2$ と $R_5$ は互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである。

式(5)の染料の中では、 $R_1$ が未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルであるものが好ましい。

また、 $R_2$ と $R_3$ が互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$

アルキル、特にメチルまたはエチルである式(5)の染料が特に好ましい。

式(6)の染料においては、好ましくは $R_1$ は未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、そしてEは式



(式中、

$R_2$ と $R_3$ は互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、

$R_5$ は水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特に水素である)の基である。

式(7)の染料の中では、 $R_1$ が未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルであるものを使用するのが好ましい。

また、 $R_2$ と $R_3$ が互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチル、かつ $R_{10}$ と $R_{11}$ がそれぞれ水素である式(7)の染料が特に好ましい。

式(8)の染料においては、好ましくは $R_1$ は未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルである。

$R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ が互いに独立的に水素または未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルを意味する式(8)の染料が特に好ましい。

式(9)の染料の中では、 $R_1$ と $R_2$ がそれぞれ未置換 $C_1-C_4$ アルキル、特にメチルまたはエチルであるものを使用するのが好ましい。

式(1)乃至(9)の染料は公知であるかまたはそれ自体公知の方法で製造することができる。

本発明はさらに式(1)乃至(9)のうちの少なくとも2種のカチオン染料の混合物でケラチン含有繊維を処理することを特徴とするケラチン含有繊維の染色方法を提供する。

好ましくは、式(1)乃至(9)のうちの少なくとも3種のカチオン染料の混合物、特に式(1)乃至(9)のうちの黄、赤、青のカチオン染料の混合物が使用される。

本発明の方法は毛皮および動物またはヒトの毛髪を染色するため、特に生きているヒトの毛髪および家畜の毛髪を染色するために好適である。使用される染料の高い染着性と良好な水溶性のために、いかなる助剤なしでも室温で水性溶液から染色を実施することが可能である。

しかしながら、毛髪の染色に使用されるカチオン染料のために通常使用されて

いる任意の助剤、たとえば、湿潤剤、膨潤剤、浸透助剤または芳香剤を使用することも可能である。さらに、本染料はシャンプー、クリーム、ゲルまたはペーストの中に配合することもできる。このような上記式(1)乃至(9)の少なくとも1つの染料とさらに助剤も含有する毛髪染色のための化粧品組成物もまた本発明の対象の一部である。

本発明により毛髪の染色のために使用される染料の特別な利点は、それら染料のビルド・アップ性が良好なので、染色物を三色法の原理によって製造することができることである。すなわち、黄染料と赤染料と青染料を適当に混合することによって実質的にすべての色相を得ることができる。さらに、得られる

色相の正確な予想が可能である。これはいわゆる”酸化染料”の場合では最終生成物の組成のばらつきのため不可能である。

比色測定法を使用すれば、毛髪の本来の色の黄成分、赤成分、青成分を測定しそして所望の色相の処方からその色相を推定することによって、天然未漂白の毛髪を予測した色相に染めることも可能である。これは従来使用されているヘヤーダイでは実現できないことである。

得られた染色物は摩擦退色、水、洗濯および光に対して堅牢でありそしてパーマメント髪型変形剤、たとえばチオグリコール酸に対して安定である。

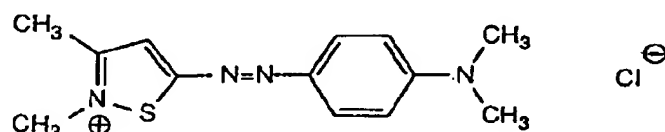
以下、実施例により本発明を説明する。部とパーセントは重量ベースである。温度は摂氏で与えられている。

#### 実施例 1

編んで束ねた天然未処理のブロンド色ヒト毛髪を常用方法で下記成分を含有する染料エマルジョンを使用して 25℃で5分間染色した。

下記式の青染料

0.1%



Cetearyl Alcohol

3.5%

Ceteareth 80	1.0%
グリセリルモノステアリン酸エステル	0.5%
ステアロアミド (stearamide) DEA	3.0%
ステアロアムホプロビルスルホネート	1.0%

(stearamphopropylsulfonate)

ポリクワテルニウム-6 0.5%

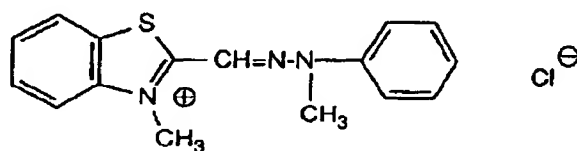
(polyquaternium-6)

水 100%まで。

このあと、毛髪を十分に水ですすぎ洗いしそして自然乾燥した。濃いブリリアントブルーに染色された毛髪を得た。本発明による染色物の光、シャンプー、摩擦に対する堅牢度は優秀であった。

## 実施例 2

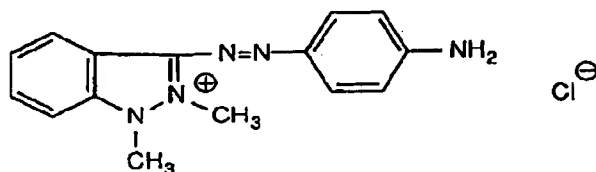
式



の染料を使用して実施例 1 をくり返したところ、同様に優れた堅牢性を有する鮮明な黄色に染色された毛髪を得た。

## 実施例 3

ココアムホグリシネート (cocoamphoglycinate) 10%と水 90%とを含有する界面活性剤ベース中の式



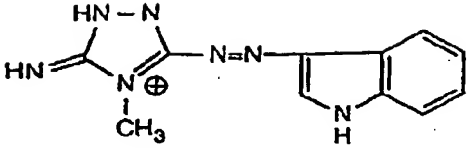
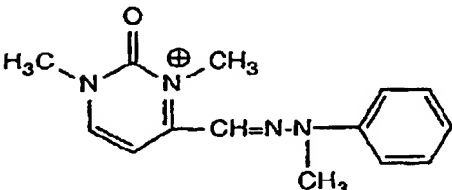
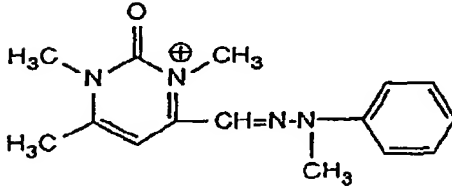
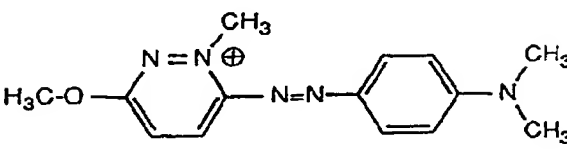
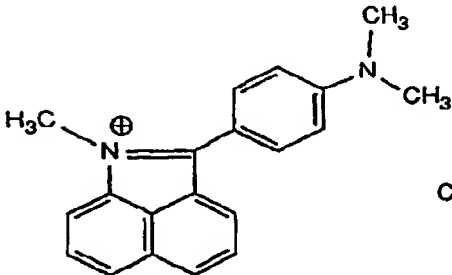
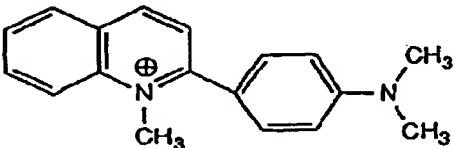
の染料の 1%溶液を漂白した中国ヤクの毛に 25℃の温度で 5 分間付与し、そのあと毛を十分に水ですすぎ洗いして自然乾燥した。良好な耐光堅牢性を有する鮮

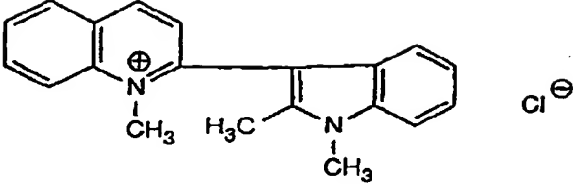
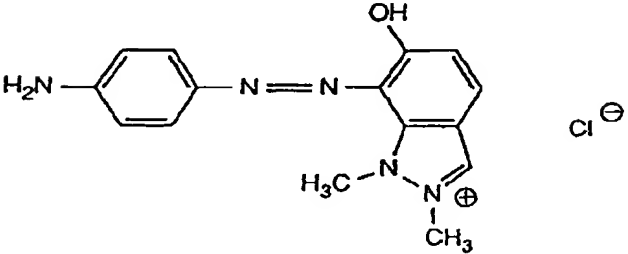
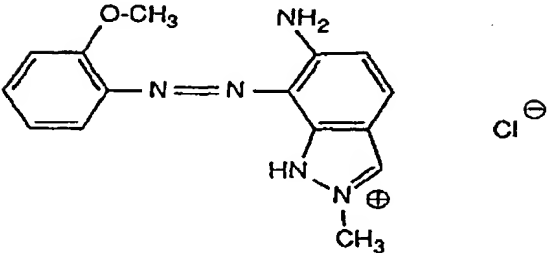
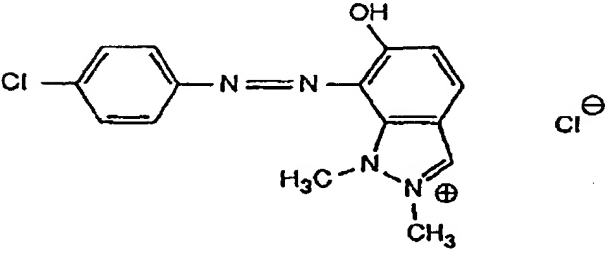
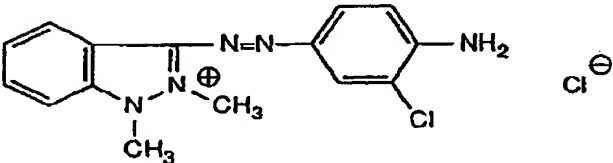
明な赤色に染色された毛を得た。

### 実施例4～35

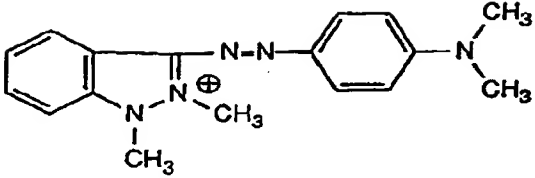
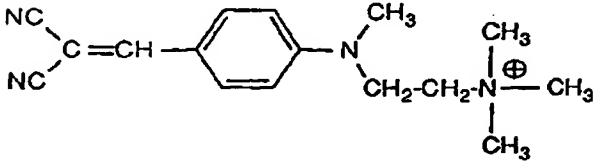
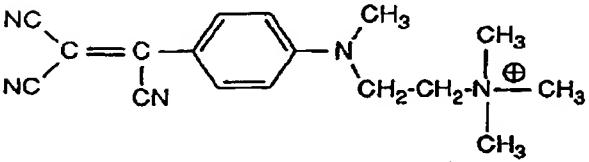
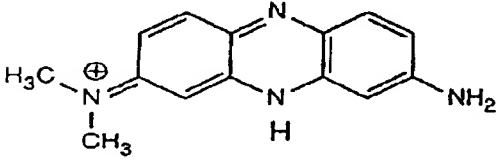
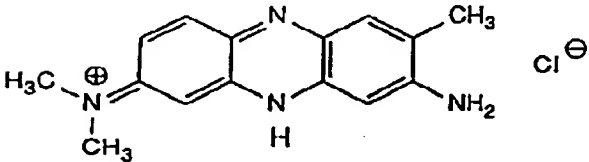
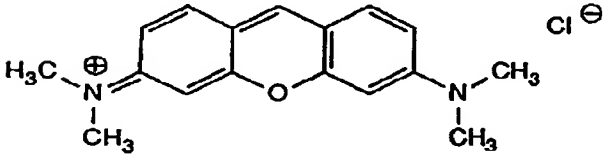
次表に記載した染料を使用して実施例1乃至3に記載した方法で染色を実施したところ、表に記載した色相の毛髪の染色物を得た。

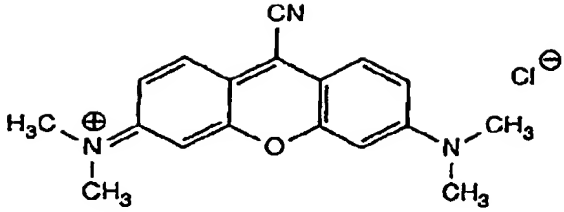
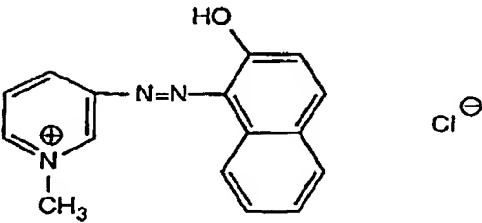
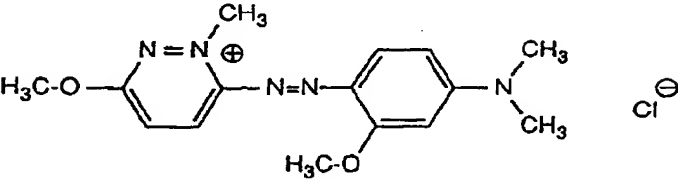
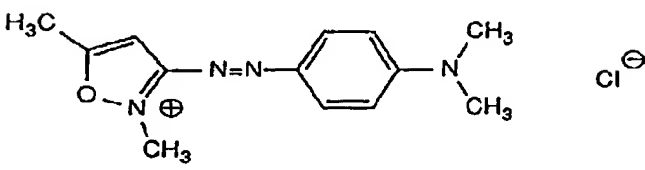
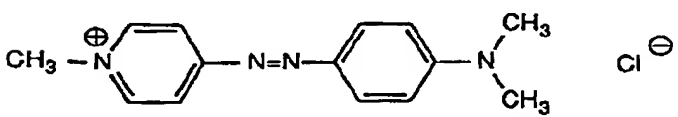
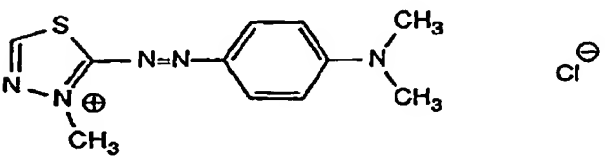
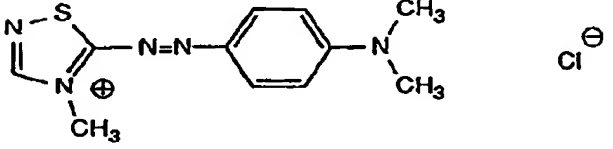
実施例	染料	色相
4	<chem>CN1C=CC=C2C(=C1)C(=CC=C2)N(C)=Nc3ccc(N(C)C)cc3.[Cl-]</chem>	ブルー
5	<chem>CN1C=CC=C2C(=C1)C(=CC=C2)N(C)=Nc3ccc(N(C)C)cc3.[Cl-]</chem>	ブルー
6	<chem>CN1C=CC=C2C(=C1)C(=CC=C2)N(C)=Nc3c[nH]c4ccccc34.[Cl-]</chem>	イエロー
7	<chem>CN1C=CC=C2C(=C1)C(=CC=C2)N(C)=Nc3ccc(N(C)C)cc3.[Cl-]</chem>	オレンジ
8	<chem>CN1C=CC=C2C(=C1)C(=CC=C2)N(C)(C)=Nc3ccc(N(C)C)cc3.[Cl-]</chem>	赤味を帯びたオレンジ色
9	<chem>CN1C=CC=C2C(=C1)C(=CC=C2)N(C)=Nc3ccc(N(C)C)cc3C#N.[Cl-]</chem>	イエロー

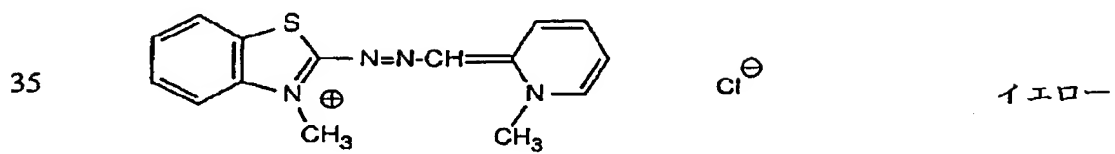
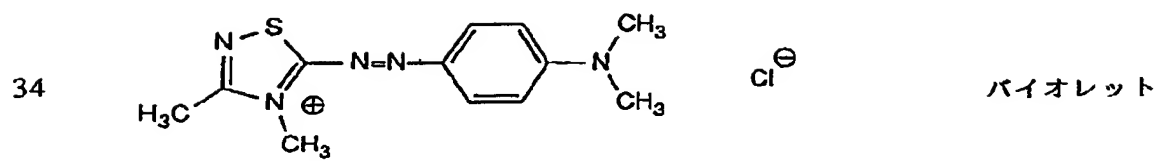
- 10   $\text{Cl}^{\ominus}$  赤味がかった黄色
- 11   $\text{Cl}^{\ominus}$  イエロー
- 12   $\text{Cl}^{\ominus}$  イエロー
- 13   $\text{Cl}^{\ominus}$  赤味を帯びた青紫色
- 14   $\text{Cl}^{\ominus}$  青紫色
- 15   $\text{Cl}^{\ominus}$  オレンジ

- 16  イエロー
- 17  ブラウン
- 18  レッド
- 19  イエロー
- 20  スカーレット



- 21   $\text{Cl}^{\ominus}$  バイオレット
- 22   $\text{Cl}^{\ominus}$  イエロー
- 23   $\text{Cl}^{\ominus}$  レッド
- 24   $\text{Cl}^{\ominus}$  バイオレット (中性)
- 25   $\text{Cl}^{\ominus}$  レッド (中性)
- 26   $\text{Cl}^{\ominus}$  レッド

- 27  ブルー
- 28  イエロー
- 29  レッド
- 30  レッド
- 31  バイオレット
- 32  バイオレット
- 33  バイオレット



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/03826

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 140 205 (L'OREAL) 12 January 1973	
A	FR,A,2 282 860 (L'OREAL) 26 March 1976	
A	DE,A,41 37 005 (CHEMIE AG BITTERFELD -WOLFEN) 13 May 1993	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*a\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 1995

Date of mailing of the international search report

17.02.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 1  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spor nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 94/03826

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2140205	12-01-73	BE-A- 784359	04-12-72
		CA-A- 1021324	22-11-77
		CA-A- 1020463	08-11-77
		CH-A- 560539	15-04-75
		DE-A- 2227214	14-12-72
		GB-A- 1360562	17-07-74
		LU-A- 63287	22-01-73
		US-A- 3869454	04-03-75
		US-A- 3985499	12-10-76
		US-A- 4151162	24-04-79
		LU-A- 64565	16-07-73
FR-A-2282860	26-03-76	LU-A- 70835	19-08-76
		BE-A- 832887	01-03-76
		CA-A- 1051875	03-04-79
		CH-A- 581997	30-11-76
		DE-A- 2538363	13-05-76
		GB-A- 1491930	16-11-77
		US-A- 3985499	12-10-76
		US-A- 4151162	24-04-79
DE-A-4137005	13-05-93	NONE	